

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290627

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J123/08
C09J133/04

(21)Application number : 11-101244

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO
<3M>

(22)Date of filing : 08.04.1999

(72)Inventor : KAWATE KOICHIRO
ISHII SHIGEYOSHI
HARA TOMIHIRO
CHOKAI NAOYUKI

(54) THERMOSETTING ADHESIVE COMPOSITION, ADHESIVE, AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting adhesive composition containing a polyethylene-based polymer having a low dielectric constant and dielectric loss tangent (tan d) and capable of post curing.

SOLUTION: This composition is an adhesive composition containing (a) a first polyethylene-based polymer having an epoxy group in a molecule, (b) a second polyethylene-based polymer having no epoxy group in a molecule and (c) a rosin having a carboxyl group in a molecule, and in which the second polyethylene-based polymer contains an ethylene homopolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-290627
(P2000-290627A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 4 0
123/08		123/08	
133/04		133/04	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-101244
(22) 出願日 平成11年4月8日 (1999. 4. 8)

(71) 出願人 590000422
ミネソタ マイニング アンド マニユフ
ァクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(72) 発明者 川手 恒一郎
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内
(72) 発明者 石井 栄美
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤組成物、接着剤および接着剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電率および誘電正接 ($\tan \delta$) が低く、
ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱
硬化性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 分子内にエポキシ基を有する第1
ポリエチレン系重合体と、(b) 分子内にエポキシ基を
持たない第2ポリエチレン系重合体と、(c) 分子内に
カルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組
成物において、第2ポリエチレン系重合体が、エチレン
ホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接
着剤組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 分子内にエポキシ基を有する第 1 ポリエチレン系重合体と、(b) 分子内にエポキシ基を持たない第 2 ポリエチレン系重合体と、(c) 分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組成物において、

前記第 2 ポリエチレン系重合体が、エチレンホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物。

【請求項 2】 請求項 1 の熱硬化性接着剤組成物からなり、前記ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入した接着剤。

【請求項 3】 請求項 1 の接着剤組成物に電子線を照射し、前記ポリエチレン系重合体の分子間に架橋構造を導入するステップを含んでなる接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性接着剤組成物、接着剤および接着剤の製造方法に関し、より詳しくは、反応性（熱硬化性）の熱接着タイプの接着剤として利用できる接着剤組成物、特に、誘電率および誘電損失（誘電正接）が小さく、高周波用 IC パッケージ製造用に最適な接着剤を形成するための熱硬化性接着剤組成物、その接着剤組成物から得られる接着剤および接着剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱接着が可能な、いわゆるホットメルト接着剤の 1 つとして、ポリエチレン系重合体（共重合体も含む）を主成分とする接着剤が知られており、主として電子部品の製造に用いられている。この様なポリエチレン系接着剤は、化学的に安定で、半導体製品などに課せられるプレッシャークッカーテスト等の過酷な条件下でのテストでも、その安定性が証明されている。たとえば、ポリエチレン系重合体としてのエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体と、ロジンとを含んでなるホットメルト接着剤が、特開平 9-25371 号公報に開示されている。上記ロジンは、タッキファイヤー（粘着付与剤）として添加されており、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体のグリシジル基の極性作用とあいまって、金属表面に対する接着性を改善する。また、好適なロジンは、酸価が 100 以下であるロジンエステルであり、したがって、この接着剤は、ロジンとエチレンーグリシジルメタクリレート共重合体との熱硬化反応を積極的に利用したものではない。また、この公報には、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体（ポリエチレン系重合体）の分子間での架橋反応を意図する記載もない。

【0003】この様な接着剤は、IC のリードフレームのリードピンを固定するためのフィルム接着剤として利用する場合、フィルム接着剤を熱圧着した後に半田浴に

2

漬け、さらに 230～260℃の熱環境に放置する様な条件で使用される。したがって、高い耐熱性を有することが要求される。しかしながら、上記公報は、この様な要求性能を満たすための改良についての具体的な教示を含んでいない。

【0004】一方、高耐熱性を有する様にするために、ホットメルト接着剤の反応性を高めることが有利であるので、接着後の架橋反応（ポストキュア）を可能にした、いわゆる反応性（硬化性）ホットメルト接着剤も知られている。たとえば、ポリオレフィンの後架橋させるために、シリル基を有するオレフィンを用いるシラノール縮合型ホットメルト接着剤が知られている（特開平 5-295126 号公報）。また、エチレン系共重合体にウレタンプレポリマーを配合した、湿気硬化型ホットメルト接着剤（特開平 4-8786 号公報）も知られている。しかしながら、これらの材料を架橋するためには水分が必要であり、IC パッケージ製造等の用途には適さない。

【0005】また、ポリオレフィンに、酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エステル、マレイン酸、スチレン等の極性成分を共重合により導入し、接着力を高めた接着性ポリオレフィンが知られている（特開平 5-17735 号公報、特開平 4-227982 号公報、特開平 2-261876 号公報、特開平 2-255884 号公報、特開平 2-180979 号公報等）。しかしながら、この様なポリオレフィン、そのままでは耐熱性が極めて低く、十分な接着力を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基（反応性官能基等）の量を多くする必要がある。さらに、ポリエチレンを含む接着剤で耐熱性を有するものとしては、ポリエチレンに、エポキシ樹脂および潜在性硬化剤を配合したものが知られている（特開昭 63-301283 号等）。

【0006】特開平 10-316955 号公報には、(a) 第 1 ポリエチレン系重合体としてのエチレンーグリシジル(メタ)アクリレート共重合体と、(b) 第 2 ポリエチレン系重合体としてのエチレンーアルキル(メタ)アクリレート共重合体と、(c) 分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなり、上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、ホットメルト可能な接着剤組成物が開示されている。この架橋構造は、上記成分 (a)～(c) を含有する混合物に、電子線を照射して形成することができる。この組成物では、従来の反応性（硬化性）ホットメルト接着剤が有する、遅い架橋反応、反応副生成物の発生による接着力の経時劣化、加熱時のゲル化などの問題を解決でき、溶剤を用いなくてもフィルム状接着剤に成形できる点で優れている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、半導体チップのクロック周波数の増加と高集積化に伴い、低

50

(3)

3

誘電率で、かつ低誘電損失（誘電正接）のICパッケージ用接着剤が要求されている。エチレンホモポリマーは、誘電率が低いという特徴を有するが、接着性と耐熱性に乏しい。接着性および耐熱性を改善するためには、上記の様に、分子内に極性基（反応性基を含む）が導入されたポリエチレン系重合体（エチレン単位と他の重合単位とを有する共重合体）を利用する必要がある。しかしながら、十分な接着力および耐熱性を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基の量を多くする必要があり、結果として誘電率および誘電正接（ $\tan \delta$ ）が大きくなる。また、エポキシ樹脂を併用した場合、エポキシ樹脂に由来する芳香族成分を含むので誘電率が大きくなる。

【0008】そこで、本発明の目的は、誘電率および誘電正接（ $\tan \delta$ ）が低く、ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、（a）分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体と、（b）分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体と、（c）分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組成物において、前記第2ポリエチレン系重合体が、エチレンホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物を提供する。

【0010】ここで、本発明の熱硬化性接着剤組成物が、従来の接着剤の問題点をどのようにして解決するのかを説明する。なお、本明細書において、「ポリエチレン系重合体」という用語は、エチレンホモポリマー、およびエチレン単位を含む共重合体の両方を包含する。本発明の熱硬化性接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」と呼ぶこともある。）は、接着成分として、分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体（以下、「重合体（a）」と呼ぶ場合もある。）と、分子内にカルボキシル基を有するロジン（以下「ロジン

（c）」と呼ぶ場合もある。）とを含有する。したがって、この熱硬化性接着剤組成物から形成された接着剤は、（ポストキュア時に）エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体等の重合体（a）のエポキシ基と、ロジン（c）のカルボキシル基との反応で熱硬化でき、耐熱性および接着性を効果的に高めることができる。また、この熱硬化反応は、水等の反応副生成物を発生せず、しかも、一般に架橋反応が早く、長時間のポストキュアを必要としない。また、架橋反応の際に水分を必要としない。したがって、ICパッケージ製造等の用途にも適する。

【0011】さらに、本発明の接着剤組成物は、接着成分の1つである分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体（以下、「重合体（b）」と呼ぶ場合

4

もある。）としてエチレンホモポリマーを含有する。したがって、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤では、効果的に誘電率および誘電損失を低くすることができる。たとえば、誘電率（ ϵ ）は、5,000kHzの交流電圧を印加した時の測定値で、通常2.4以下、好適には2.3以下、特に好適には1.7~2.2の範囲である。また、誘電損失（ $\tan \delta$ ）は、5,000kHzの交流電圧を印加した時の測定値で、通常0.025以下、好適には0.020以下、特に好適には0.001~0.018の範囲である。なお、誘電率と誘電損失は、ポストキュア後の接着剤についての測定値である。

【0012】通常、エチレンホモポリマーと他の共重合体とを含む組成物では、熱硬化時に巨視的な相分離が進行する。このような相分離は、接着性能等を損なうおそれが極めて大きい。本発明の接着剤組成物では、前記ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位に架橋構造の導入が可能であり、その様な架橋構造が導入された本発明の接着剤では、このような相分離を効果的に防ぐことができる。なお、ロジン（c）のカルボキシル基と、重合体（a）のエポキシ基とは、架橋（硬化）前の接着剤では、実質的に反応していないので、ポストキュアを効果的に行うことができる。

【0013】接着成分（すなわち、上記（a）~（c）の成分を含む樹脂成分）中のエチレンホモポリマー（以下、「PEポリマー」と呼ぶこともある。）の含有割合は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されない。しかしながら、通常15~75重量%、好適には30~72重量%、特に好適には40~70重量%である。PEポリマーが少なすぎると、誘電率および誘電損失を効果的に低くすることができないおそれがあり、反対に多すぎると接着性（剥離接着力等）や耐熱性が低下するおそれがある。

【0014】接着力を容易に高め、かつ誘電率を効果的に低くするためには、PEポリマーは、低密度ポリエチレン（以下、「LDPE」と呼ぶこともある。）を含んでなるのが好適である。接着成分中のLDPEの割合は、通常15重量%以上、好適には18重量%以上、特に好適には20~70重量%の範囲である。また、PEポリマー中のLDPEの割合は、通常25重量%以上、好適には30重量%以上、特に好適には33重量%以上である。また、PEポリマーが実質的にLDPEからなる場合、接着剤の接着力を効果的に高め、かつ誘電率を効果的に低下できる点で好適である。

【0015】LDPEに加えて高密度ポリエチレン（以下、「HDPE」と呼ぶこともある。）を用いた場合、接着剤の硬度を効果的に高め、本発明の接着剤を用いて形成したICパッケージの寸法安定性を向上させることができる。また、100℃近傍のヤング率を効果的に高め、本発明の接着剤を用いて高周波ワイヤーボンディング

(4)

5

グを容易に行うことができる。高周波ワイヤーボンディングを容易に行うには、100℃において測定したヤング率は、ポストキュア後の接着において、通常 3×10^6 Pa以上、好適には 7×10^6 Pa以上、特に好適には $1 \times 10^7 \sim 10^8$ Paの範囲である。

【0016】高密度ポリエチレンを併用する場合、LDPE (L) とHDPE (H) との混合重量比 (L : H) は、通常25 : 75 ~ 80 : 20、好適には30 : 70 ~ 75 : 25、特に好適には33 : 67 ~ 70 : 30である。LDPEが少なすぎると、接着力および誘電率が効果的に改善されないおそれがある。なお、本明細書における、LDPE (低密度ポリエチレン) と、HDPE (高密度ポリエチレン) とは、ASTM D 1248 - 84に準拠して測定した密度の値で次の様に定義される。すなわち、LDPEの密度は0.910 ~ 0.925、HDPEの密度は0.942以上である。

【0017】本発明の接着剤は、好適には次の様な方法で製造することができる。

(i) 前記接着成分 (重合体 (a)、重合体 (b) およびロジン (c) とを含有する成分) を含有する接着剤組成物を調製し、(ii) その接着剤組成物に電子線を照射し、前記接着成分に含まれるポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入し、接着剤を製造する。この方法によれば、フィルム等の所定の形状への加熱成形工程において、組成物のゲル化を特に効果的に防止しつつ、ポリエチレン系重合体間に架橋構造を導入でき、連続生産が極めて容易である。

【0018】

【発明の実施の形態】 (熱硬化性接着剤組成物) 本発明の熱硬化性接着剤組成物は、接着成分として必須である分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体 (重合体 (a))、およびロジン (c) に加えて、分子内にエポキシ基を持たない熱可塑性ポリマーとして、第2ポリエチレン系重合体 (重合体 (b)) を含む。これにより、接着剤組成物から形成された接着剤 (熱接着性フィルム接着剤等) の接着性を容易に高めることができる。また、前述の様に第2ポリエチレン系重合体は、PEポリマーを必須成分として含有する。

【0019】重合体 (a) の含有量は、接着成分全重量に対して、通常20 ~ 70重量%、好適には23 ~ 60重量%、特に好適に25 ~ 55重量%の範囲である。重合体 (a) の含有量が少なすぎると、反応性 (熱硬化) が低下するおそれがあり、反対に多すぎると、誘電率および誘電損失を低くすることが困難になるおそれがある。

【0020】本発明で使用する重合体 (a) および重合体 (b) の加熱時の流動性は、190℃において測定したメルトフローレート (MFR : Melt Flow Rate) を用いて表して、通常1 [g/10分] 以上

6

である。しかしながら、接着剤組成物のメルトコーティングを容易にするためには、好適には30以上である。一方、MFRが大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがある。これらの観点から、MFRは、特に好適には35 ~ 1,000の範囲である。ここで、「MFR」は、JIS K 6760の規定に従い測定された値である。重合体 (a) および重合体 (b) の重量平均分子量は、MFRが上記の様な範囲になる様に選択すればよい。

【0021】重合体 (a) および重合体 (b) の合計割合は、接着剤組成物全体に対して、通常60 ~ 99重量%、好適には70 ~ 98重量%、特に好適には80 ~ 97重量%の範囲が好適である。これらの重合体の含有割合が少なすぎると、接着性が低下するおそれがある。上記のような組成を有する本発明の接着剤組成物は、本発明の接着剤等の熱硬化性接着剤を形成するための、接着剤前駆体組成物として適している。

【0022】 (熱硬化性接着剤) 本発明の接着剤組成物から形成された接着剤は、常温 (約25℃、以下「常温」という用語は、すべて約25℃を意味する。) で固体であるが、所定の温度にて、比較的低圧、短時間 (たとえば、100 ~ 200℃にて、0.1 ~ 10 kg/cm²、0.1 ~ 30秒間) で熱圧着でき、圧着時の加熱または圧着後の加熱 (ポストキュア) により硬化 (架橋) させることができる。したがって、熱接着 - 熱架橋タイプの接着剤として有用に使用できる。

【0023】この様な接着剤は、たとえば、接着剤組成物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成することができる。この場合、従来の放射線架橋タイプのものと異なり、放射線が照射できないか、若しくは照射しにくい被着体の部分に接着剤を配置した後、加熱により架橋完了できる。熱硬化を行う時の加熱温度は通常120℃以上であり、加熱時間は通常1分以上である。

【0024】本発明の接着剤組成物は、通常のホットメルト接着剤等のホットメルト可能な組成物に比べて低い温度 (たとえば、120℃以下) で溶融し、容易にホットメルトコーティングできる。また、ホットメルト時の流動性が比較的高く、コーティングまたはフィルム状に成形するために溶剤を必要としない。すなわち、接着完了後の残留溶剤が悪影響を及ぼすこともない、熱硬化性のフィルム接着剤を形成することができる。

【0025】本発明の接着剤組成物において、メルトコーティングまたは押出成形の際の加熱温度での、重合体 (a) とロジン (c) との硬化反応は極めて緩やかであり、接着剤組成物がゲル化したり、その粘性 (複素弾性率) が、連続生産が困難になる様なレベルまで上昇することはない。また、90℃未満では硬化反応は実質的には進行しないので、接着剤組成物の貯蔵安定性は極めて高い。また、接着剤を被着体に適用した後の架橋 (後架

50

(5)

7

橋、すなわちポストキュア)において、ポリエチレン系重合体の分子間の熱架橋反応が必須ではない様に組成を決定できるので、フィルム等の所定の形状への加熱成形工程において、組成物のゲル化を効果的に防止でき、連続生産が容易である。一方、130℃以上、好適には150℃以上の温度では硬化反応が急速に進行するので、ポストキュア等の熱硬化処理時間を容易に短縮できる。

【0026】本発明の接着剤組成物は、上記の様な熱硬化性を有することに加えて、前記接着成分中に分散された無機コロイドをさらに含んでなる場合、熱圧着時の流れ抵抗が大きくなる。したがって、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤は、熱圧着時の流れ抵抗が大きく、かつ高耐熱性を有する、熱硬化性-熱接着タイプの接着剤として利用できる。

【0027】本発明による接着剤は、好適には、上記接着剤組成物を用い、前記接着成分に含まれるポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成される。この様な架橋構造は、熱硬化時の巨視的な相分離を効果的に防ぐ様に作用する。また、この様な架橋構造は、接着剤の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。弾性率の向上により、2つの被着体の間に挟まれた接着剤の層が、熱圧着操作の際に過度に流動することを防ぎ、接着剤が被着体の間からはみ出したり、接着剤の層の厚みが小さくなりすぎて接着性能が低下することを効果的に防止する。

【0028】上記の様な性能を制御する接着剤の弾性率は、250℃における貯蔵弾性率(G')により規定されるのが望ましい。しかしながら、本発明の接着剤は、加熱により硬化反応が進行するので、通常上記の測定温度では一定の弾性率を示さない。そこで、接着剤の貯蔵弾性率を次のように定義する。すなわち、使用前(熱圧着前等、被着体上へ適用する前)の接着剤を試料とし、動的粘弾性測定装置を用い、試料の温度を90℃から300℃まで、昇温速度5℃/分にて昇温させ、剪断速度6.28rad/秒にて貯蔵弾性率を測定し、250℃で測定される貯蔵弾性率を「250℃における貯蔵弾性率(G')」と定義する。

【0029】本発明の接着剤の上記定義による貯蔵弾性率は、通常 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ Pa、好適には $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Paの範囲である。この貯蔵弾性率が小さすぎると、熱圧着操作における流動を防止する効果が低下し、反対に大きすぎると、瞬間的な熱圧着(たとえば30秒以下)操作での接着(仮接着)が不良になるおそれがある。この様な仮接着が不良であると、接着した部品を後工程(たとえば、ポストキュア工程)へ運搬する時に、部品が基材から脱着する。

【0030】分子間架橋は、通常、重合体(a)どうしの分子間、重合体(b)どうしの分子間、および重合体(a)と重合体(b)との分子間、少なくとも1つの分子間において、エチレン単位間に形成される。また、エ

8

チレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体等の「分子内にエポキシ基を持たないエチレン系共重合体」が、追加分として組成物に含まれる場合、このエチレン系共重合体と、重合体(a)および/または重合体(b)との分子間においても、エチレン単位間に形成される。この様な分子間架橋は、たとえば、電子線照射により、ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位がラジカル的に活性化され、エチレン単位間で架橋反応が進行して形成される。

【0031】本発明の接着剤は、接着剤組成物をフィルム状、またはその他の形状に成形し、その成形物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体の分子間の架橋構造を形成して製造することができる。本発明の接着剤は、たとえば、次の様な方法で製造することができる。まず、重合体(a)と、重合体(b)とを含有するマスターバッチを形成する。マスターバッチは、通常、押出機等の加熱可能な混練装置を用いて形成する。マスターバッチは、この後の混練工程を容易にするために、通常ペレット状に形成する。また、重合体(a)および重合体(b)は、最終の接着剤組成物に含まれるべき全量を用いてマスターバッチを形成しても良いし、通常、一部の量の重合体(a)および(b)を用いることもできる。また、無機コロイド等の接着成分以外の成分を含有させる場合、このマスターバッチに予め練り込んでおくのが良い。続いて、このマスターバッチペレットを、押出機等の混練装置に投入し、混練しながら、熱溶融させたロジン(c)を添加し、すべての成分が均一に混合された接着剤組成物を得る。この様にして得た接着剤組成物を、T-ダイコーティング等の塗布方法にてフィルム状に成形し、この成形フィルムに電子線を照射し、上記重合体の分子間に架橋構造を導入し、フィルム状の本発明の接着剤を得ることができる。

【0032】(分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体)分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体(重合体(a))の好ましい例は、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体である。重合体(a)は、接着剤組成物を所定の温度にて加熱したときに、ロジン(c)と硬化反応して、硬化物の凝集力を高める働きをする。この様な高凝集力は、接着剤組成物の剥離接着力等の接着性能を向上させるのに有利である。また、電子線照射により、重合体(a)どうしの分子間、または/および重合体(b)との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。一方、重合体(a)は、接着剤組成物を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にする作用も有する。また、接着剤組成物に良好な熱接着性(溶融して被着体に密着した後、冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。)を付与する。

【0033】重合体(a)は、たとえば、(i)グリシ

(6)

9

ジル（メタ）アクリレートモノマーと、(ii) エチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記以外の第3のモノマーとして、プロピレン、アルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等が使用できる。この場合、アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、通常1～8の範囲である。重合体（a）の具体例としては、

- 1) グリシジル（メタ）アクリレートとエチレンの2元共重合体、
- 2) グリシジル（メタ）アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体、
- 3) グリシジル（メタ）アクリレート、エチレンおよびアルキル（メタ）アクリレートの3元共重合体、を挙げることができる。

【0034】この様な重合体（a）は、グリシジル（メタ）アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位を、高分子全体に対して、通常50重量%以上含み、好適には75重量%以上含む。また、上記繰り返し単位中の、グリシジル（メタ）アクリレート（G）とエチレン（E）の重量比

（G：E）は、好適には50：50～1：99、特に好適には20：80～5：95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、重合体（b）およびロジン

（c）に対する重合体（a）の相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、電子線架橋が困難になるおそれがある。反対に、エチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。なお、重合体（a）は、1種単独または2種以上の混合物として使用することができる。

【0035】（分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体）分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体、すなわち重合体（b）は、接着剤組成物の接着剤組成物を比較的低温で溶解させ、メルトコーティングを容易にし、接着剤組成物の熱接着性を高める様に作用する。また、電子線照射により、重合体（b）どうしの分子間、または／および重合体（a）との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。さらに、第2ポリエチレン系重合体はPEポリマーを含むので、本発明の接着剤の誘電率および誘電損失を効果的に低くすることができる。また、重合体（a）に比べて重合体（b）は吸水性が低いので、接着剤組成物、または接着剤の耐水性を高める様にも作用する。

【0036】重合体（b）は、PEポリマーの他に、本発明の効果を損なわない限り、分子内にエポキシ基を持たないエチレン系共重合体（コポリマー）を含んでも良い。この様なエチレン系共重合体としては、たとえば、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のエチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体を使用でき

10

る。エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体は、重合体（a）との相溶性が高く、接着性を損なうことなく、接着剤組成物の熱圧着性やメルトコーティング性を効果的に高めることができるからである。

【0037】また、本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、重合体（b）として、中密度ポリエチレン（密度が0.926～0.940）を含むこともできる。さらに、本発明の効果を損なわない限り、重合体（a）および（b）以外の熱可塑性ポリマーを含むこともできる。

【0038】（分子内にカルボキシル基を有するロジン）本発明において使用されるロジン（c）は、分子内にカルボキシル基を有し、熱硬化操作において、前記重合体（a）と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高める様に作用する。ロジン（c）としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、または、それらを化学変性したもの（たとえば、重合ロジン）が使用できる。ロジン（c）の酸価は、好適には100～300、特に好適には150～250である。酸価が低すぎると、重合体（a）との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性（粘性の上昇防止効果）が低下するおそれがある。なお、ここで「酸価」とは、試料1gを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で表された値である。

【0039】ロジン（c）の軟化点は、好適には50～200℃、特に好適には70～150℃である。軟化点が低すぎると、貯蔵中に重合体（a）との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、重合体（a）との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730にしたがって測定された値である。

【0040】本発明の接着成分中に含まれるロジン（c）の割合は、通常1～40重量%である。1重量%未満では組成物の硬化性および熱接着性が低下するおそれがあり、反対に40重量%を超えると、硬化後の組成物の接着性能が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には2～30重量%、特に好適には3～20重量%の範囲である。ロジン（c）は、1種単独または2種以上の混合物として使用することができ、また、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に持たないロジンも併用することもできる。

【0041】（その他の添加剤）本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記（a）～

（c）の接着成分以外に、種々の添加剤を含むことができる。この様な添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機コロイドやその他の充填材（ポリマー粒子、導電性粒子、顔料等）、ワックス等の滑剤、ゴム成分、粘着付与剤、架橋剤、硬化促進剤等である。

(7)

11

【0042】無機コロイドは、通常コロイド粒子の形態で分散液に含有されるので、粒子が重力により沈降することなく、安定に分散可能である。したがって、このような分散液を乾燥して形成した本発明の接着剤組成物では、各成分が均一に混合した状態を実現でき、熱圧着時の流れ抵抗を大きくすること、および半田耐熱性を高めることが特に容易である。無機コロイドの含有割合も、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、接着剤組成物の全量に対して、通常2～30重量%である。2重量%未満であると、寸法安定性が低下するおそれがあり、反対に30重量%を超えると、はく離接着力が低下するおそれがある。ここで、「無機コロイド」とは、通常、平均粒子径が1～100 nmの範囲の微粒子である。たとえば、無機粒子ゾルと接着成分とを混合し、接着成分中に分散して含有させたものが好適である。無機粒子ゾルは、通常、(a)分散媒と、(b)その分散媒中に分散された前記無機コロイドとの混合物である。

【0043】無機コロイドとしては、シリカコロイドが好適である。熱圧着時の流れ抵抗と、半田耐熱性とを特に効果的に高めることができるからである。一方、無機コロイドは、好適には表面処理剤にて表面処理されたものを用いることもできる。これにより、半田耐熱性と、熱圧着時の接着剤の流れ性の改良（流れ抵抗の増大）とを特に効果的に向上させることができる。表面処理剤としては、たとえば、有機珪素化合物、有機チタネート等の表面改質剤が使用できる。有機珪素化合物としては、アルキルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、アルキルジシラザン、アミノシラン、チオールシラン、エポキシシラン、ウレアシラン等が好適である。これらの有機珪素化合物は、単独で使用しても、2種類以上を任意に組み合わせて使用してもよい。特に好適な有機珪素化合物は、アルキルジシラザンである。半田耐熱性が特にすぐれ、JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council; 電子素子技術連合評議会 (日本)) の半田耐熱規格の最高基準であるレベル1をパス可能な接着剤を形成することができる。

【0044】無機コロイドの表面処理は、通常、粒子を分散させた分散液に、表面処理剤を加え、さらに分散操作を加えて行う。表面処理後の分散液は、表面処理されたコロイド粒子を含有するゾルとして利用できる。また、上記分散液を乾燥した後、必要に応じて粉碎操作を加え、表面処理された粉体としての粒子を得ることもできる。なお、表面処理剤の量は、無機コロイド100重量部に対して、通常0.001～30重量部である。

【0045】(フィルム接着剤) 本発明の接着剤からなるフィルム接着剤は、熱接着タイプの接着材料として有利な使用形態あり、同時に前述の従来のホットメルト接着剤が有する問題を解決できる。このフィルム接着剤

12

は、たとえば、2枚の被着体の間にそれを挟み、所定の温度で熱圧着を行うだけで容易に熱接着し、さらに所定温度、所定時間のポストキュア処理を施すことにより、すぐれた接着性能を発揮する。硬化反応は、120℃以上の範囲の温度で進行し、1分～24時間の範囲の時間の加熱（圧着時の加熱またはポストキュア）により、十分な接着力（たとえば、4～15 kg/25 mm以上）を発現することができる。120℃の温度での硬化反応速度は、緩やかであるものの、十分な時間（たとえば、10時間以上）をかければ所望の接着性能を発揮させることが可能である。また、硬化時間を短縮するには、130～300℃の範囲にて加熱すれば良い。

【0046】フィルム接着剤は、たとえば、次のようにして製造する。まず、前述の各成分を含有する本発明の接着剤組成物を調製する。次に、その接着剤組成物を、剥離紙（ライナー）等の基材の上にメルトコーティングし、フィルム状の接着剤組成物を形成する。最後に、フィルム状の接着剤組成物に電子線を照射し、エチレン単位を含む重合体の分子間の架橋構造を形成し、本発明の接着剤組成物からなるフィルム接着剤を製造する。本発明の接着剤を製造するための接着剤組成物の調製は、通常、その原料となる成分を、混練または混合装置を用いて行い、実質的に均一になるまで混合する。このような装置には、ニーダー、ロールミル、押出機、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等が使用できる。混合時の温度および時間は、重合体(a)とロジン(c)との反応が実質的に進行しない様に選択され、通常20～120℃の範囲の温度、1分～2時間の範囲の時間で行う。

【0047】接着剤組成物の、120℃、6.28 rad/秒の条件にて測定された複素粘性率 η^* は、好適には500～1,000,000 poise、特に好適には1,200～10,000 poiseの範囲である。複素粘性率 η^* が低すぎると所定の厚みに成形（コーティングを含む）するのが困難になるおそれがあり、反対に高すぎると連続的に成形することが困難になるおそれがある。

【0048】メルトコーティングは、通常60～120℃の範囲の温度にて行う。コーティングには、ナイフコーター、ダイコーター等の通常の塗布手段を用いる。また、押出法により基材を用いずにフィルム状接着剤組成物を形成することもできる。電子線照射は、電子線加速器を用い、通常150～500 kVの範囲の加速電圧、通常10～400 kGyの範囲の照射量にて行う。

【0049】フィルム接着剤の厚みは、好適には0.001～5 mm、特に好適には0.005～0.5 mmの範囲である。厚みが薄すぎると、フィルム接着剤としての取り扱いが困難になる傾向があり、反対に厚すぎると、厚さ方向で架橋が不均一になり、接着剤としての信頼性が低下するおそれがある。

【0050】通常、フィルム接着剤の接着面の、片面または両面をライナーで保護して製品化する。また、接着

(8)

13

面の粘着性が比較的低い場合、ライナーを備え付けることなく製品化することもできる。ライナー付きフィルム接着剤は、たとえば、次のようにして使用する。まず、ライナー付き接着フィルムからライナーを除去し、第1の被着体と、第2の被着体との間に接着フィルムを挟み、第1の被着体、フィルム接着剤、および第2の被着体とがこの順に積層された積層体を形成する。続いて、その積層体を80～300℃の範囲の温度、0.1～100kg/cm²の範囲の圧力にて熱圧着操作を行い、これら3者が互いに密着した接着構造を形成する。この方法によれば、2つの被着体を、0.1～30秒の範囲の時間で十分な接着力で接着することができる。

【0051】本発明のフィルム接着剤は、上記の様な熱圧着だけでも十分な接着力を発揮するのはいくまでもないが、さらに接着力を高めたい場合はポストキュアを行う。すなわち、上記の接着方法において、上記接着構造に対して通常120℃以上、好適には130～300℃の範囲の温度、1分～24時間の範囲の時間にてポストキュアを施す。ポストキュア工程の時間短縮のため、特に好適な条件は140～200℃、30分～3時間である。この方法は、本発明のフィルム接着剤を用いた接着方法として最良の実施形態の1つである。また、上記フィルム接着剤に換えて、第1または第2の被着体の表面に、接着剤組成物の接着剤組成物を直接コーティングし、電子線を照射して接着剤組成物の層を形成し、上記接着構造を形成することもできる。

【0052】(用途)本発明の接着剤組成物または接着剤は、IC部品とプリント回路基板との接着など、電子部品等のICパッケージの製造工程において、特に好適に用いることができる。この他、フッ素系ポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂等のポリマー被着体どうし、または、ポリマー被着体と他の材料(繊維、金属、シリコン等の半導体、セラミック、ガラス等)からなる物品との接着にも好適に使用できる。たとえば、金属の具体例としては、銅、鉄、ニッケル、金、銀、アルミニウム、タングステン、モリブデン、白金等を挙げることができる。本発明の接着剤組成物または接着剤は、比較的低温で熱圧着可能であり、また、比較的低温、短時間にてポストキュアを行うだけで十分な接着力を発現する。したがって、耐熱性が比較的低い被着体の接着に適している。

【0053】また、本発明の接着剤組成物の製造では、出発原料にモノマーを用いた重合工程を含まない。したがって、組成物中に残存する未反応モノマーやモノマー由来の揮発性有機物を可及的に少なくすることができる。すなわち、半田リフロー時に生じる揮発性成分による発泡や、使用者が比較的不快に感じるモノマー臭気の発生を効果的に防止することができる。一方、本発明の接着剤組成物を、ポリマーフィルム、繊維布、金属箔等

14

の基材に固着させた接着剤層として使用すれば、熱圧着可能な接着テープとして使用できる。また、本発明による接着剤組成物は、接着剤用途の他、シール材としても使用できる。

【0054】

【実施例】実施例1～9および比較例1～2

各例の接着剤組成物は、以下に示す各成分を、同じく示された重量比で混合し、2軸押出機を用いて約110℃の温度で各成分が均一になるまで混練して得た。

【0055】

実施例1: CG5001/FL60/KE604=50/50/5

実施例2: CG5001/FL60/KE604=40/60/5

実施例3: CG5001/FL60/KE604=30/70/5

実施例4: CG5001/FL60/J300/KE604=50/35/15/5

実施例5: CG5001/FL60/J300/KR85=40/20/40/10

実施例6: CG5001/FL60/J300/KR85=40/30/30/10

実施例7: CG5001/FL60/J300/KR85=40/30/30/20

実施例8: CG5001/FL60/J300/KR85=50/25/25/10

実施例9: CG5001/FL60/J300/KR85=50/25/25/20

比較例1: NUC6070

比較例2: CG5001/NUC6070/NUC6570/KE604=80/6/14/5

CG5001: 住友化学工業株式会社製 エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (Bondfast; MFR=350g/10min.)

NUC6070: 日本ユニカー株式会社製 エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA; MFR=250g/10min.)

NUC6570: 日本ユニカー株式会社製 エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA; MFR=20g/10min.)

KR-85: 荒川化学製ロジン (酸価170mg KOH/g)

KE604: 荒川化学製ロジン (酸価240mg KOH/g)

FL60: 三井石油化学工業製低密度ポリエチレン; MIRASON; MFR=70g/10min.

J300: 旭化成工業株式会社製 高密度ポリエチレン サンテックHD J300 (MFR=42g/10min.)

【0056】各例の接着剤組成物を、ダイコーティング

(9)

15

で厚さ100ミクロンのフィルム状に成形し、加速電圧200kV、照射量150kGyの条件にて電子線照射を施し、各例のフィルム接着剤を形成した。

【0057】各例の接着剤の評価は、次の様にして行った。

剥離接着力：10mm×30mmのフィルム接着剤を、銅板（長さ30mm×幅25mm×厚み0.3mm）と、厚さ50μmのポリイミドフィルムで挟み、200℃、5N（ニュートン）/cm²にて10秒間圧着し、銅板／フィルム接着剤／ポリイミドフィルムの3層からなる積層体を形成し、この積層体を150℃で2時間ポストキュアした。ポストキュア後、積層体のポリイミドフィルムを50mm/分の速度で引っ張た際の90度剥離力（ポリイミドフィルムとフィルム接着剤との界面剥離力）を測定し、測定値の最大値をもって剥離接着力とした。

【0058】耐熱性（半田耐熱性）：まず、15mm×15mmのフィルム接着剤を、厚さ0.6mmのステンレス板と、厚さ125μmのポリイミドで挟み、200℃、5N（ニュートン）/cm²にて10秒間圧着し、ステンレス板／フィルム接着剤／ポリイミドフィルムの3層からなる積層体を形成した。この積層体を、150℃で2時間ポストキュアし、テストサンプルとした。このサンプルを、湿熱エージング後に205℃のホットプレート上において加熱し、発泡や剥離が起きなかった場合を「合格（OK）」と評価し、発泡または剥離の少なくともいずれかが起きた場合を「不合格（NG）」と評価*

16

*した。なお湿熱エージングの条件は、温度30℃、相対湿度70%RH、およびエージング時間1週間であった。

【0059】貯蔵弾性率：各例のフィルム接着剤を試料として、レオメトリックス社製の粘弾性装置（型番：RDAII）を用い、貯蔵せん断弾性率G'を測定した。各弾性率は、90℃から300℃まで5℃/分の昇温させた時の、150℃、200℃および250℃の各温度での測定値である。また、せん断速度は、6.28rad/secであった。

【0060】誘電率εと誘電正接tanδ：各例の接着フィルムを150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、ヒューレット・パッカード社製「誘電体測定用電極（品番）HP16451B」と、同社製「インピーダンスアナライザー（品番）4192A」を用いて測定した。

【0061】貯蔵ヤング率E'：各例のフィルム接着剤を150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、レオメトリックス社製の粘弾性装置（型番：RSA）を用い、100℃、せん断速度6.28rad/secで貯蔵ヤング率E'を測定した。

【0062】S-D硬度（ショアD硬度）
各例のフィルム接着剤を150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、JIS K 7215に準拠して測定した。

【0063】評価結果を表1および2に示す。

【表1】

	剥離 接着力 (N/cm)	G' (Pa)			半田 耐熱性	S-D 硬度	E' (100℃) (Pa)
		150℃	200℃	250℃			
実施例1	16.6	2×10 ⁴	2×10 ⁵	3×10 ⁵	Pass	44	1.4×10 ⁶
実施例2	12.1	2×10 ⁴	6×10 ⁴	8×10 ⁴	Pass	45	1.4×10 ⁶
実施例3	9.0	1×10 ⁴	1×10 ⁴	2×10 ⁴	Pass	46	2.4×10 ⁶
実施例4	8.0	6×10 ⁴	2×10 ⁵	4×10 ⁵	Pass	47	3.0×10 ⁷
実施例5	11.2	4×10 ³	2×10 ⁴	4×10 ⁴	Pass	52	3.5×10 ⁷
実施例6	10.8	4×10 ³	8×10 ³	2×10 ⁴	Pass	50	1.6×10 ⁷
実施例7	9.0	2×10 ³	6×10 ³	1×10 ⁴	Pass	47	1.4×10 ⁷
実施例8	12.7	4×10 ³	2×10 ⁴	4×10 ⁴	Pass	44	1.9×10 ⁷
実施例9	12.1	2×10 ³	9×10 ³	3×10 ³	Pass	43	1.4×10 ⁷
比較例1	10.0	2×10 ²	3×10 ¹	1×10 ¹	NG	31	

【0064】

【表2】

(10)

17

18

	ϵ			$\tan \delta$		
	50kHz	500kHz	5000kHz	50kHz	500kHz	5000kHz
実施例 1	2.0	2.0	1.9	0.012	0.012	0.013
実施例 2	2.0	1.9	1.9	0.009	0.009	0.009
実施例 3	2.0	2.0	2.0	0.005	0.005	0.006
実施例 5	2.2	2.2	2.1	0.017	0.015	0.014
実施例 6	2.2	2.2	2.1	0.012	0.010	0.009
実施例 7	2.1	2.1	2.0	0.010	0.010	0.010
実施例 8	2.1	2.0	2.0	0.012	0.011	0.012
実施例 9	2.3	2.2	2.2	0.014	0.013	0.016
比較例 1	2.6	2.6	2.5	0.003	0.096	0.037
比較例 2	2.7	2.6	2.5	0.017	0.023	0.028

フロントページの続き

20

(72)発明者 原 富裕
 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
 スリーエム株式会社内

(72)発明者 鳥海 尚之
 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
 スリーエム株式会社内
 Fターム(参考) 4J040 BA202 DA032 DA061 DA062
 DF061 EC231 JB02 JB07
 LA09 NA19 NA20